

2P034

ホウ素を含むアルミニウムクラスター負イオン $B_2Al_{21}^-$ の 構造探索と電子物性

(JST-ERATO, 慶大理工) ○岩佐豪, 中嶋敦

Geometry search and electronic properties of boron-doped aluminum cluster anion of $B_2Al_{21}^-$

(JST-ERATO, Keio Univ.) ○Takeshi Iwasa, Atsushi Nakajima

【序】アルミニウムクラスターは、その負イオンの Al_{13}^- や Al_{23}^- が、それぞれ 40 電子、70 電子が原子様の電子殻を満たして閉殻電子構造をとる特徴に加えて、光応答・触媒作用の機能があることから多くの研究がなされている。さらに、安定性の向上や物性制御の観点から異種原子置換の試みも報告されており、例えば正二十面体の Al_{13}^- ではその構造を保ったまま中心原子がホウ素原子に置換されて安定性が向上する[1]。触媒活性の研究が最近報告されたアルミニウム 23 量体[2]では、ホウ素 2 原子までが置換して導入できると以前に報告されており[1]、ホウ素原子の安定性や触媒活性を含めた電子物性への影響に興味もたれるが、その構造や電子物性は未知である。構造に関しては、 Al_{23} や 1 原子置換した $SiAl_{22}$ の理論計算による報告例があるものの、実際には異種原子が更に一つ増えることで非常に多くの構造を考慮する必要がある。そこで本研究では、Basin-hopping (BH) 法を用いることで負イオン $B_2Al_{21}^-$ の構造探索を大域的に行い、得られた安定構造の電子状態および光学特性を明らかにした[3]。

【計算】ホウ素内包アルミニウムクラスター $B_2Al_{21}^-$ は RI-PBE/def-SV(P) の計算精度で、TURBOMOLE6.4 を用いて計算した。BH 法による大域的な構造探索には Atomic Simulation Environment を利用し、初期構造として二つの正二十面体 BAl_{12} が Al_3 の面を共有した構造を採用した(図 1 左下参照)。局所安定構造の各原子座標を範囲 0~0.1 a.u. の乱数でシフトさせた後に再度構造最適化を行い、新たな構造のエネルギー E_n を計算する。直前の構造のエネルギーを E_0 、 $dE = E_0 - E_n$ 、0~1 の間の乱数を r とすると、新たな構造は $\exp(dE/kT) > r$ の時に採択した。 $kT = 100 k_B$ とした。この大域的構造探索で得られた最安定構造の電子状態の解析のために、Kohn-Sham(KS)軌道を実空間上で球面調和関数に射影し、状態密度を角運動量によって分類し、また光吸収スペクトルの帰属を行った。

【結果と考察】図 1 に BH 計算の結果を示す。図内左下は初期構造であり、図内右下が 101step 目に得られた安定構造であり、続く 60step でもこれ以上安定な構造は見つからなかった。初期構造は最安定構造よりも 1.7 eV ほど高いエネルギーをもち、またそのエネルギー

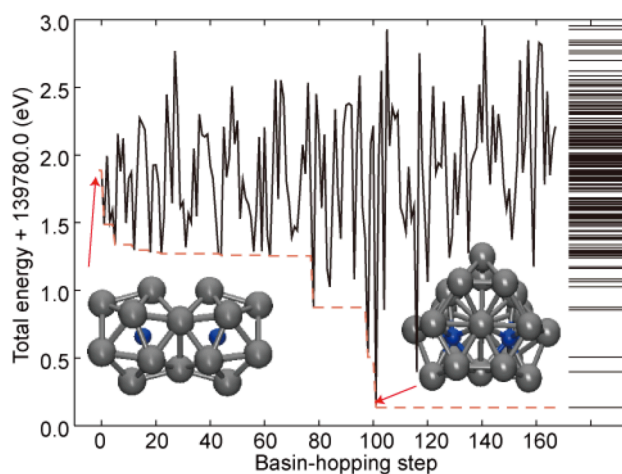


図 1. $B_2Al_{21}^-$ の局所安定構造の全エネルギー。図内の構造は初期構造(左下)と最安定構造(右下)。

ギー領域には多くの異性体が存在している。最安定構造は他の異性体からは 0.2 eV ほど離れており、また HOMO-LUMO gap (HLG) も 1 eV と大きく、この構造の特異的な安定性を示している。他方、図 1 で特にエネルギーの高い 27, 105, 141 step の構造ではホウ素原子が表面にくるか、あるいは不完全に覆われており、またその自然電荷は $-1.6 \sim -2.0$ と表面のアルミニウム原子の $-0.3 \sim -0.6$ に比べると大きく負に帯電して反応性をあげると考えられ、ホウ素原子を内包することが $B_2Al_{21}^-$ の安定性に大きく寄与していると考えられる。

図 2 に最安定構造の状態密度を示す。a は KS 軌道をクラスターの軌道角運動量(S, P, D,...)で分類してあり、b は原子軌道(s, p, d)で分類してある。これをみると電子状態は 1S, 1P, 1D2S 混成、1F2P 混成、2D1G3S 混成軌道までが占有されており 70 電子系となっている。非占有軌道は 1H2F 混成軌道となっており、占有と非占有軌道の間で角運動量が 0, 2, 4 から 3, 5 と切り替わっていることは大きな HLG に寄与していると考えられる。KS 軌道図と図 2b を見比べたところ、節のある軌道にはホウ素の p 軌道が多く関与しており、ちょうど節の位置にホウ素原子が位置していることが多かった。S 軌道は節をもたないため、内包原子のホウ素は s 軌道だけが寄与している。

図 3 に吸収スペクトルを示す。線スペクトルに幅 0.01 eV のローレンツ関数を被せてある。遷移を帰属すると 0~2.5 eV までの吸収領域は SDG 混成軌道から FH 混成軌道間の遷移であり、HOMO-LUMO バンド間の遷移と見なすことができる。また高エネルギー側の吸収には HOMO バンドの一つ下の PF バンドからの遷移も多く見られるようになる。今後はこれらの超原子軌道と反応性や触媒活性などの電子物性との関与を明らかにする予定である。

- [1] A.Nakajima, T. Kishi, T. Sugioka, K. Kaya, Chem. Phys. Lett. 187 (1991) 239. [2] A.C. Reber, P.J. Roach, W.H. Woodward, S.N. Khanna, A.W. Castleman Jr., J. Phys. Chem. A 116 (2012) 8085. [3] T. Iwasa and A. Nakajima, Chem. Phys. Lett. 582 (2013) 100.

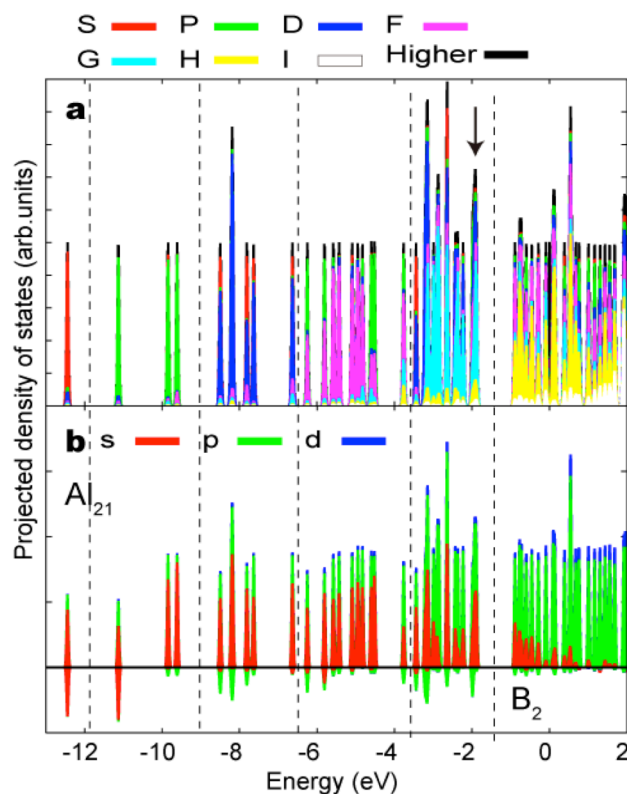


図 2. $B_2Al_{21}^-$ の状態密度. 各 KS 軌道はクラスターの軌道角運動量および原子軌道に射影してある.

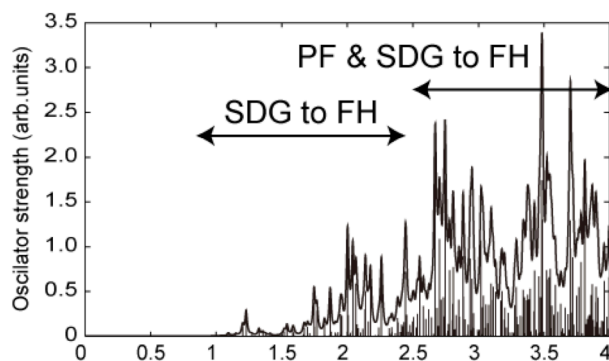


図 3. $B_2Al_{21}^-$ の吸収スペクトル.